

УДК 678.4.006.354

ЛЮФОБНО-ЛЮФІЛЬНА МОДИФІКАЦІЯ ПЕНТАФТАЛЕВОГО ЛАКУ

Вивчено вплив бутилового спирту різної концентрації на ліофобно-ліофільну модифікацію пентафталевого лаку, яка приводить до зміни властивостей пентаеритритного полімеру. Отримано покриття на основі алкідного лаку з покращеними електроізоляційними властивостями

Ключові слова: пентафталевий лак, бутиловий спирт, ліофобно-ліофільна модифікація

Изучено влияние различного содержания бутилового спирта на лиофобно-лиофильную модификацию пентафталевого лаку, которая приводит к изменению свойств пентаеритритного полимера. Получены покрытия на основе алкидного лака с улучшенными электроизоляционными свойствами

Ключевые слова: пентафталевый лак, бутиловый спирт, лиофобно-лиофильная модификация

Influence of butyl alcohol of different concentration is studied to the lyophobic-lyophilic modification of pentaphthalic varnish, which causes to the change of properties of pentaerytryt polymer. The coatings based on alkyd varnish with improved electric insulation properties are obtained

Key words: pentaphthalic varnish, butyl alcohol, lyophobic-lyophilic modification

Ф.Г. Фабуляк

Доктор хімічних наук, професор*

Контактний тел.: 093-715-85-15

E-mail: post@nau.edu.ua

Л.Д. Масленікова

Кандидат хімічних наук, професор*

Контактний тел.: 093-186-73-50

E-mail: post@nau.edu.ua

Т.В. Польова

Студентка*

Контактний тел.: 095-467-44-73

E-mail: tanuhapolevaya@mail.ru

К.А. Урван

Студентка

*Кафедра хімії і хімічної технології

Національний авіаційний університет

пр. Комарова, 1, м. Київ, Україна, 036680

Контактний тел.: 097-720-77-40

E-mail: urvan.katerina@gmail.com

Вступ

При використанні полімерів для виготовлення різноманітних виробів їх матеріал повинен володіти рядом експлуатаційних властивостей. І дуже часто полімер, володіючи безумовно необхідними фізико-хімічними властивостями, не може задовольнити додаткові потреби, без яких експлуатація даного виробу стає або неможливою, або вимагає розробки додаткових технологічних методів для надання матеріалу недостатніх якостей.

Тому все частіше потрібні відходи від традиційного підходу в синтезі полімерів з новими властивостями і застосовувати методи фізико-хімічної модифікації при використанні існуючих багатокомпонентних силовинних матеріалів. Один із перспективних методів модифікації властивостей нових полімерних матеріалів є одержання сумішей і сплавів полімерів та полімерів з низькомолекулярними біфункціональними речовинами, тому що змішування різної природи полімерів і полімерів з модифікаторами дає можливість створювати матеріали, що містять квазісумарні властивості

всіх компонентів, що застосовуються, а також можуть з'являтися зовсім нові [1].

Матеріали і методи дослідження

Для ліофобно-ліофільної модифікації пентафталевого лаку використовується бутиловий спирт без вмісту води.

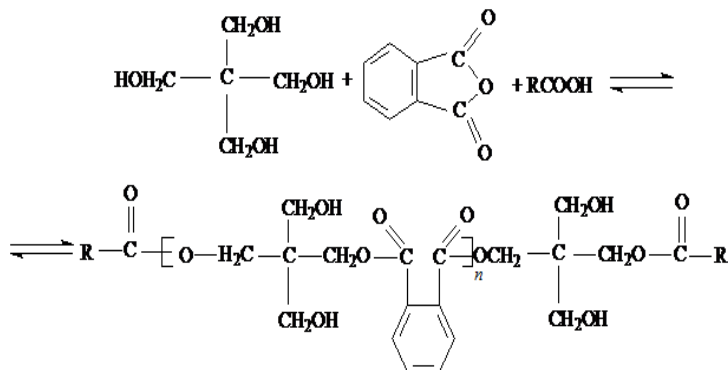
Пентафталевий лак являє собою продукт взаємодії пентаеритриту з фталевим ангідридом та жирними кислотами або маслами.

В роботі використаний такий сучасний фізико-хімічний метод дослідження, як ІК-спектроскопія, який дав можливість виявити структурні особливості впливу бутилового спирту, в залежності від його концентрації, на пентафталевий лак [2].

В маслах і рідких кислотах завжди мають місце фрагменти з подвійними зв'язками, які володіють негативним зарядом і дають можливість взаємодіяти по водневим зв'язкам (фізичні акцепторно – донорні взаємодії) з бутиловим спиртом. Основними водневи-

ми взаємодіями будуть взаємодії з карбонілами фталевого фрагменту олігомера.

В якості донорно – акцепторної пари при взаємодії бутилового спирту з пентафталевим лаком виступає $C=O \cdots HO-$.



Експериментальна частина

Інфрачервоний спектр пентафталевого лаку наведено на рис. 1.

Як видно із рис. 1 має місце смуга поглинання валентних коливань $OH-$ груп в області $3517,34 \text{ cm}^{-1}$ невеликої інтенсивності, валентних коливань $C-H$ в групах CH_3 і CH_2 (смуги поглинання $3008,62 - 2855,12 \text{ cm}^{-1}$), інтенсивна смуга поглинання при $1735,69 \text{ cm}^{-1}$, π - зв'язки у вигляді дублету з смугами поглинання $1599,78$ і $1580,14 \text{ cm}^{-1}$, смуги поглинання гош-транс конформацій $1488,54$ і $1459,89 \text{ cm}^{-1}$. Більш низькі частоти реалізують деформаційні коливання $C-H$ [3].

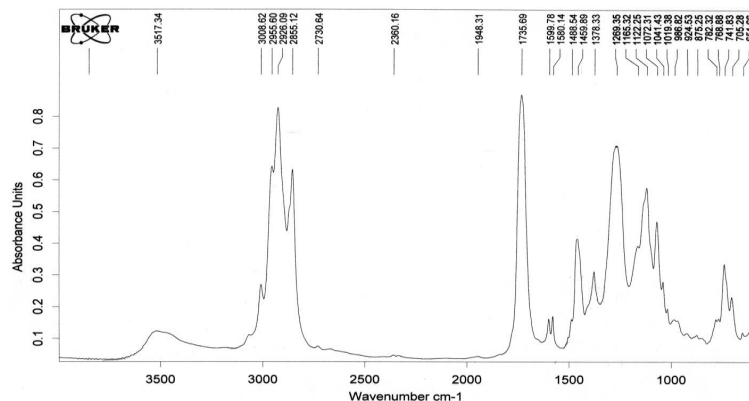


Рис. 1. ІК – спектр пентафталевого лаку

Вміст спирту 10% призводить до великого зміщення $C=O$ в сторону низьких хвильових чисел ($1732,76 \text{ cm}^{-1}$), що вказує на велику донорно – акцепторну взаємодію $C-OH$ з $O=C$ і зменшення спектроскопічної коливальності. Це вказує на зміну структури полімеру, яка впливає на фізичні взаємодії по водневих зв'язках [4].

Збільшення вмісту спирту із – за водневих взаємодій $R-OH \cdots O-C$ не призводить до монотонних змін (рис. 2).

Смуга поглинання, що обумовлена структурними змінами лакового полімеру при різних вмістах спирту, проявляє графічно позитивні та негативні екстремальні значення, екстремумам яких відповідають мінімальні значення на концентраційній залежності смуг поглинання карбонілу із-за зміни гош-конформаційного стану (рис. 2).

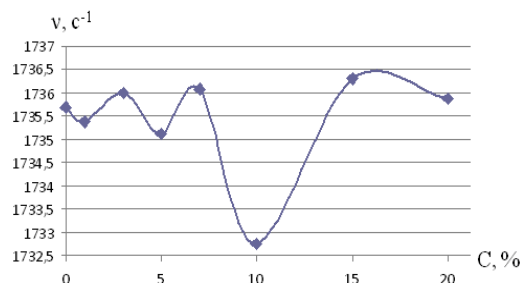


Рис. 2. Концентраційна залежність смуги поглинання валентних коливань $C=O$ – групи пентафталевого лаку в сумішній системі пентафталевий лак – бутиловий спирт

Структурна перебудова суттєво впливає на наявність вільних $OH-$ груп, які проявляються при областях більших 3500 cm^{-1} (рис. 3). Максимальна кількість вільних $OH-$ груп має місце при 7% - х бутилового спирту в лаковому полімері.

Також нами були проведені дослідження з визначення оптичної густини модифікованих лакових полімерів для оцінки щільності макромолекулярної упаковки (рис. 4).

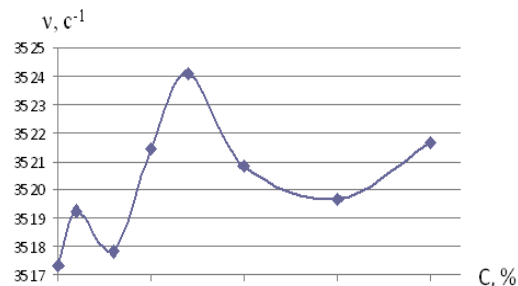


Рис.3. Концентраційна залежність смуги поглинання валентних коливань $OH-$ групи бутилового спирту в сумішній системі пентафталевий лак – бутиловий спирт

Як видно із приведених експериментальних результатів, меншим значенням частоти, тобто зміщення смуги поглинання в сторону менших частот (при 1% та 5% спирту, рис. 2) відповідають збільшення оптичної густини (рис. 4), що вказує на більш щільну упаковку молекулярної будови лакового полімеру. При вмісті 10% бутилового спирту відбувається найбільші взаємодії по водневим зв'язкам, що призводить до зменшення рухливості $C=O$, тобто обмеженню спектроскопічної коливальності карбонілів. При цьому вмісті спирту проходить повна реалізація водневих взаємодій насичення [5].

Оптическая плотность – ОН групп модифицированных образцов (рис. 5) зменшується в порівнянні зі значенням оптичної густини немодифікованого лакового полімеру, що вказує на наявність рихлої упаковки при вмісті 7% спирту в модифікованому лаковому полімері та в інших зразках – летучої рихлості (рис. 5).

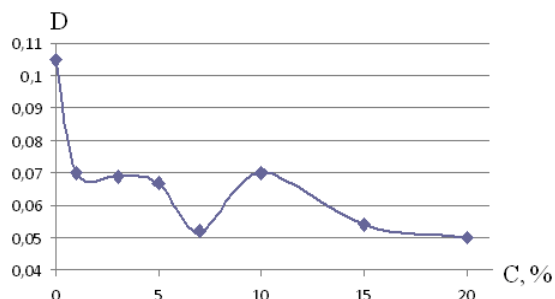


Рис. 5. Залежність оптичної густини смуги поглинання ОН – групи від концентрації бутілового спирту в полімері

На оцінку формування структури впливає гош – транс конформаційний стан полімеру, який практично є ІЧ – дихроїзм [6].

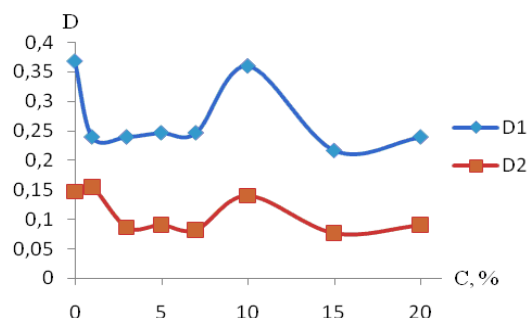


Рис. 6. Конформаційні зміни в модифікованих бутіловим спиртом пентафталевих матеріалах: D₁- оптична густина гош – конформаційних станів (смуга 1459,89 см⁻¹); D₂- оптична густина транс – конформаційних станів (смуга 1378,33 см⁻¹).

Тому нами були порівнянні конформаційні зміни в модифікованих бутіловим спиртом пентафталевих матеріалах. Із приведених експериментальних результатів видно, що значно більше гош – конформаційного стану в порівнянні з транс. Тобто оцінено вміст неупорядкованої та упорядкованої структури полімерів макромолекулярної будови. Відомо, що зміна гош – транс конформаційного стану зв'язана з поворотом навколо С – С – зв'язку.

Гош – транс конформаційний стан був оцінений розрахованими значеннями оптичної густини [7]. Оптична густина розраховувалась для інтенсивності смуги поглинання віднесеної до внутрішнього стандарту – інтенсивності смуги поглинання валентних коливань С – Н в групах СН₂.

Висновки

Проведено дослідження ліофобно-ліофільного структурування від вмісту бутілового спирту в фізико-хімічній модифікації від вмісту модифікатора.

ІЧ-спектроскопічними дослідженнями встановлено існування взаємодій між пентафталевим лаком та бутіловим спиртом. Ліофобізація обумовлюється зменшенням оптичної густини певних смуг поглинання.

Квазісунісоїдальна поведінка залежності частоти проявлення карбонілу пентафталевого лаку від вмісту модифікатора вказує на зміну структури пентаеритритного полімеру, що впливає на фізичні взаємодії по водневим зв'язкам.

При додаванні бутілового спирту до лаку мають місце водневі взаємодії макромолекул основи лаку по карбонілам з ОН – групами спирту, що призводить до зменшення рухливості груп С = О.

По оцінці співвідношення гош – та транс – конформаційних станів, що формують полімерну систему певного ІЧ – спектроскопічного дихроїзму, виявлено найкращий вміст бутілового спирту в пентафталевому лакові, який складає 10%.

Література

1. Архиреев, В. П. Новые пути химической модификации структуры и свойств полимеров. : учеб. В. П. Архиреев, Ю. В. Перухин, А. М. Кочнев. – К. : Вестник, 1998. – 614 с.
2. Братичак, М. М. Основы синтеза і реакційної здатності високомолекулярних сполук. : навч. посіб. для студ. вищ. навч. Закладів. М. М. Братичак, Р. Т. Сірко́вський. – Л. : Вид-во "Львівська політехніка", 2003. – 340 с.
3. Дехант, И. В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. / И. В. Дехант. – М. : Наука, 1976. – 312 с.
4. Збинден, Н. Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. / Н. Р. Збинден. – М. : Мир, 1966. – 355с.
5. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учеб. / Ю. Д. Семчиков. ; под. ред. НГУ им. Н. И. Лобачевского. – М. : Академия, 2003. – 368 с.
6. Смит, А. Н. Прикладная ИК-спектроскопия. / А. Н. Смит. – М. : Мир, 1982. – 326 с.
7. Позднякова, Ф. О. Спектральный анализ полимеров : учеб. / Ф. О. Позднякова, Л. И. Тарутин. – Л. : Наука, 1986. – 234 с.